

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003007287
PUBLICATION DATE : 10-01-03

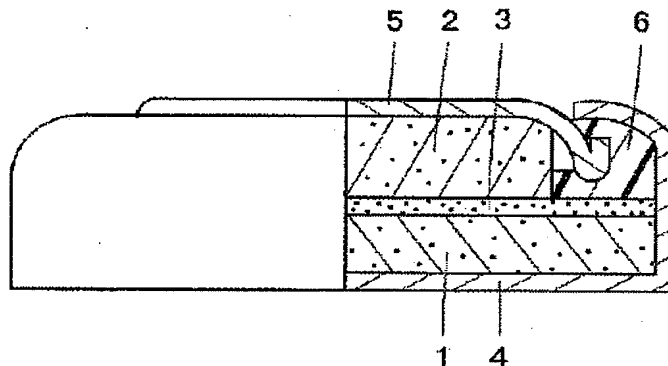
APPLICATION DATE : 25-06-01
APPLICATION NUMBER : 2001190554

APPLICANT : HITACHI MAXELL LTD;

INVENTOR : NAGAI TATSU;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : BUTTON-TYPE SMALL SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bottom type small secondary battery, having superior high-rate charge characteristics, even when increasing the capacity in the button type small secondary battery, using a carbonaceous material as the negative electrode active material, a lithium-containing composite oxide as the positive electrode active material, and a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: In this button type small secondary battery having a negative electrode 2 which has a negative electrode mix layer comprising the carbonaceous material as the negative electrode active material; a positive electrode 1 having lithium-containing composite oxide as the positive electrode active material; and the nonaqueous electrolyte, and the thickness of the negative electrode mix layer is limited to 0.1 mm or less, and the average particle size of the carbonaceous material of the negative electrode active material is limited to two times or less of the average particle size of the lithium-containing composite oxide of the positive electrode active material. The average particle size of the carbonaceous material is preferably 5-20 μm .

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-7287

(P2003-7287A)

(43)公開日 平成15年1月10日(2003.1.10)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル(参考)

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D 5 H 0 2 9

4/58

4/58

5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-190554(P2001-190554)

(22)出願日 平成13年6月25日(2001.6.25)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 枝元 俊之

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 山口 浩司

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74)代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

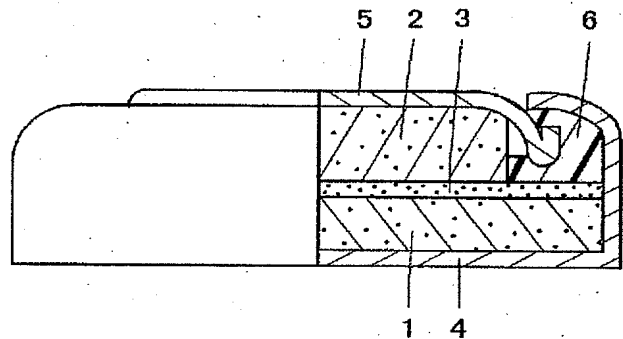
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ボタン形小型二次電池

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 炭素質材料を負極活物質として用い、リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用い、かつ非水電解液を用いるボタン形小型二次電池の高容量化を図る場合においても、重負荷充電特性が優れたボタン形小型二次電池を提供する。

【解決手段】 炭素質材料を負極活物質とする負極合剤層を有する負極2、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする正極合剤層を有する正極1および非水電解液を有するボタン形小型二次電池において、負極合剤層の厚みを0.1mm以上にし、負極活物質の炭素質材料の平均粒子径を正極活物質のリチウム含有複合酸化物の平均粒子径の2倍以下にする。上記炭素質材料の平均粒子径としては5~20μmが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料を負極活物質とする負極合剤層を有する負極、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする正極合剤層を有する正極および非水電解液を有するボタン形小型二次電池において、負極合剤層の厚みが0.1mm以上であり、負極活物質の炭素質材料の平均粒子径が正極活物質のリチウム含有複合酸化物の平均粒子径の2倍以下であることを特徴とするボタン形小型二次電池。

【請求項2】 炭素質材料の平均粒子径が5～20 μ mであることを特徴とする請求項1記載のボタン形小型二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボタン形小型二次電池に関し、さらに詳しくは、炭素質材料を負極活物質として用い、リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用い、かつ非水電解液を用いるボタン形小型二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は、時計用電源あるいはメモリバックアップ用電源などに用途が拡大し、それに伴って、小型化低電圧化が進んでいる。そして、このリチウム二次電池においては、負極活物質として炭素質材料やチタン酸リチウムなどの複合酸化物が用いられている。

【0003】大型の電池では、電極の反応面積を大きくして重負荷での特性を向上させるために、活物質を含有する電極合剤層の厚さが0.1mm以下で面積の広い電極が用いられているが、小型の電池、例えば外径が8mm以下のボタン形小型リチウム二次電池では、集電体など活物質以外の構成要素の体積比率を低減し、体積当たりの容量を大きくするため、集電体などを含まず電極合剤層の厚さだけで0.1mm以上という比較的厚い電極が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】炭素質材料を負極活物質として用いた場合、チタン酸リチウムなどの複合酸化物を負極活物質として用いる場合に比べて高容量の電池が得られるが、炭素質材料は単位面積当たりの反応速度が遅いという欠点がある。

【0005】大型電池では、前記のように活物質に対する電極面積の割合が大きいので、上記のような炭素質材料の反応速度が遅いという欠点も大きな問題とはならないものの、ボタン形小型リチウム二次電池では、反応速度が遅いと、重負荷充電時に負極の分極が大きくなり、満充電に至るまでに電池の容量分以上に過剰な電氣量を要するなどの問題が生じることになる。特に黒鉛質材料を負極活物質として用いる場合には大きな問題となる。

【0006】すなわち、炭素質材料をボタン形小型二次

電池の負極活物質として用いた場合、重負荷充電時に過剰な電氣量を消費する原因は、負極における分極が大きいため充電反応以外の副反応が起こり、充電時の電氣量の一部が副反応に使用されるためであり、黒鉛質材料の場合にはその傾向が著しい。

【0007】本発明は、上記のような炭素質材料を負極活物質として用いるボタン形小型二次電池の問題点を解決し、重負荷充電特性が優れたボタン形小型二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素質材料を負極活物質とする負極合剤層を有する負極、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする正極合剤層を有する正極および非水電解液を有するボタン形小型二次電池において、負極合剤層の厚みを0.1mm以上にする場合に、負極活物質の炭素質材料の平均粒子径を正極活物質のリチウム含有複合酸化物の平均粒子径の2倍以下とすることによって、上記課題を解決したものである。

【0009】すなわち、本発明では、反応速度の遅い炭素質材料の粒子径を小さくして、負極の分極を低減させることにより副反応による過剰な電氣量の消費を抑制し、それによって、重負荷充電特性が優れたボタン形小型二次電池が得られるようにしたのである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、負極活物質の炭素質材料の平均粒子径は、小さいほど好ましいが、あまりにも小さくなりすぎると、充填密度の低下や電氣伝導性の低下を招くため、1～30 μ mであることが好ましく、5～20 μ mであることがより好ましい。なお、本発明において、負極活物質の炭素質材料や正極活物質のリチウム含有複合酸化物の平均粒子径は、レーザー回折散乱法にて測定した粒度分布に基づいて求めたものである。

【0011】本発明の効果は、負極合剤層の厚みが厚い方がより顕著になるが、負極合剤層が厚くなりすぎると、負極合剤層内部への非水電解液中のリチウムイオンの拡散が追いつかなくなってしまうおそれがあるため、一般には0.3～1.5mmの範囲とするのが好適である。

【0012】本発明において、負極活物質として用いる炭素質材料はリチウムイオンをドーブ・脱ドーブできるものであれば特に特定のものに限られることなく各種のものをを用い得るが、それらの具体例を例示すると、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料が挙げられる。

【0013】本発明において、負極の作製方法は特に特定の方法に限られることはないが、例えば、負極活物質とバインダーとを水、有機溶媒などの液体中で混合して

負極合剤含有スラリーを調製し、その負極合剤含有スラリーを乾燥して得られた負極合剤を粉砕して得た粉体を加圧成形することによって負極を作製する場合に、本発明は特にその効果を顕著に発現する。そして、上記負極合剤粉体の加圧成形にあたって、金網などの金属製導電体を集電体として形成される負極合剤層の一方の面または中間層などに配設するようにしてもよいし、また、負極合剤層の周縁部に金属製の台座を配設するようにしてもよい。

【0014】本発明において、正極活物質としてはリチウム含有複合酸化物が用いられるが、その具体例としては、例えば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物、チタン酸リチウムなどが挙げられる。特にチタン酸リチウムが充放電に伴う体積変化が少ないので好ましく、このチタン酸リチウムとしては、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ で表され、その式中の x と y が、それぞれ、 $0.8 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.6 \leq y \leq 2.2$ の化学量論数を持つものが好ましく、特に $x=1.33$ 、 $y=1.67$ の化学量論数を持つものが好ましい。

【0015】正極の作製にあたっては、通常、上記正極活物質以外に、導電助剤とバインダーが必要とされるが、その導電助剤としては、例えば、鱗片状黒鉛、カーボンブラックなどが用いられ、バインダーとしては、例えば、ポリブッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどが用いられる。

【0016】そして、正極の作製方法は特に特定の方法に限られることはないが、例えば、上記正極活物質と導電助剤とバインダーとを水、有機溶媒などの液体中で混合して正極合剤含有スラリーを調製し、その正極合剤含有スラリーを乾燥し、得られた正極合剤を粉砕して得た粉体を加圧成形して正極を作製する方法を採用するのが好ましい。そして、上記正極合剤粉体の加圧成形にあたって、金網などの金属製導電体を集電体として形成される正極合剤層の一方の面または中間層などに配設するようにしてもよいし、また正極合剤層の周縁部に金属製の台座を配設するようにしてもよい。

【0017】本発明において、非水電解液は、例えば、有機溶媒などの非水溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させることによって調製される。そして、その溶媒としてはエステルが好適に用いられる。特に鎖状エステルは、電解液の粘度を下げ、イオン伝導度を高めることから好適に用いられる。このような鎖状エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状のカーボネート類、プロピオン酸メチルなどの鎖状アルキルエステル類、リン酸トリメチルなどの鎖状リン酸トリエステルなどが挙げられ、それらの中でも特に鎖状のカーボネート類が好ましい。

【0018】また、上記鎖状エステルなどに下記の誘電率が高いエステル（誘電率30以上のエステル）を混合して用いると負荷特性などが向上するので好ましい。このような誘電率が高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。特に環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、エチレンカーボネートが最も好ましい。

【0019】上記エステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミン系またはイミド系有機溶媒や、含イオウ系または含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。そして、それらの溶媒はそれぞれ単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0020】電解液の調製にあたって使用するリチウム塩などの電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRfはフルオロアルキル基]などが単独でまたは2種以上混合して用いられるが、特に LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましい。電解液中における電解質塩の濃度は、特に限定されることはないが、 0.3mol/l 以上が好ましく、 0.4mol/l 以上がより好ましく、また、 1.7mol/l 以下が好ましく、 1.5mol/l 以下がより好ましい。

【0021】本発明において、上記以外の電池構成については、通常のボタン形小型二次電池に採用されている構成を採用することができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0023】実施例1

平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のチタン酸リチウムと鱗片状黒鉛とポリブッ化ビニリデンとを85:10:5の重量比にてN-メチル-2-ピロリドン中で混合して正極合剤含有スラリーを調製し、その正極合剤含有スラリーを乾燥して得られた正極合剤を粉砕して得た粉体を直径5mm、厚さ0.5mmのペレット状に加圧成形し、得られた成形体を遠赤外線乾燥機で脱水処理することによって正極を作製した。正極活物質として用いたチタン酸リチウムは組成が $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ で表されるもので、以下の実施例や比較例で用いるチタン酸リチウムも同組成のものである。

【0024】また、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の黒鉛とポリフッ化ビニリデンとを95:5の重量比にてN-メチル-2-ピロリドン中で混合して負極合剤含有スラリーを調製し、その負極合剤含有スラリーを乾燥して得られた負極合剤を粉碎して得た粉体を直径3.7mm、厚さ0.8mmのペレット状に加圧成形し、得られた成形体を遠赤外線乾燥機で脱水処理し、その負極合剤の成形体に対して、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にリチウムトリフルオロスルホン酸イミドを 1.5mol/l 溶解して調製された非水電解液中で金属リチウムを対極にして24時間充電することによって負極を作製した。

【0025】上記正極と負極との間にポリプロピレン製微孔性フィルムとポリプロピレン製不織布とを積重してなるセパレータを介在させ、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (リチウムトリフルオロスルホン酸イミド)を 1.5mol/l 溶解して調製した非水電解液を $10\mu\text{l}$ 注入した後、封止して標準容量1.8mAhで図1に示す構造で直径5mm、厚さ1.6mmのボタン形小型二次電池を作製した。

【0026】ここで、図1に示す電池について説明すると、正極1は前記のようにチタン酸リチウムを正極活物質とする正極合剤の加圧成形体である正極合剤層からなり、この正極1を構成する正極合剤層の厚みは0.5mmである。負極2は前記のように黒鉛を負極活物質とする負極合剤の加圧成形体である負極合剤層からなり、この負極2を構成する負極合剤層の厚みは0.8mmである。そして、上記正極1と負極2との間には、ポリプロピレン製微孔性フィルムとポリプロピレン製不織布との積重体からなるセパレータ3が介在し(ポリプロピレン製微孔性フィルムが正極1側に配置している)、これらの正極1とセパレータ3と負極2とはステンレス鋼製の電池缶4内に収容されている。正極1の上部にはセパレ

ータ3を介して負極2が配置するとともに、正極1の周辺部上にはセパレータ3を介してポリプロピレン製の環状ガスケット6が配置され、この環状ガスケット6の内周側にはステンレス鋼製の封口板5の周辺折り返し部が当接しており、電池缶4の開口端部の内方への締め付けにより、環状ガスケット6は封口板5、電池缶4の開口端部の内周面およびセパレータ3を介して正極1の周辺部に圧接し、電池缶4の開口部が封口されている。

【0027】実施例2

正極活物質として平均粒子径 $6\mu\text{m}$ のチタン酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様の構成でボタン形小型二次電池を作製した。

【0028】比較例1

正極活物質として平均粒子径 $10\mu\text{m}$ のチタン酸リチウムを用い、負極活物質として平均粒子径 $40\mu\text{m}$ の黒鉛を用いた以外は、実施例1と同様の構成でボタン形小型二次電池を作製した。

【0029】比較例2

正極活物質として平均粒子径 $6\mu\text{m}$ のチタン酸リチウムを用い、負極活物質として平均粒子径 $40\mu\text{m}$ の黒鉛を用いた以外は、実施例1と同様の構成でボタン形小型二次電池を作製した。

【0030】上記実施例1～2および比較例1～2の電池を図2に示すように 300Ω の制限抵抗を直列に配置した状態で2.6V印加し、24時間充電を行った。上記のようにして充電した電気量から標準容量の1.8mAhを差し引いた電気容量を過剰容量として表1に示す。また、表1には、用いた正極活物質のチタン酸リチウムの平均粒子径と負極活物質の黒鉛の平均粒子径との比も示すが、表1では、スペース上の関係で「負極粒子径/正極粒子径」という表示で示す。

【0031】

【表1】

	負極粒子径/正極粒子径	過剰容量 (mAh)
実施例1	1.00	0.93
実施例2	1.67	1.81
比較例1	4.00	15.16
比較例2	6.67	37.12

【0032】表1に示すように、比較例1や比較例2のように、負極活物質の平均粒子径が正極活物質の平均粒子径の2倍以上ある場合は、充電時に標準容量の10倍以上の過剰な電気量が消費されるのに対して、実施例1や実施例2のように負極活物質の平均粒子径を正極活物質の平均粒子径の2倍以下に小さくした場合には、過剰な電気量が低減されていた。

【0033】上記のように、本発明では、保護抵抗が 300Ω で2.6V印加という重負荷充電においても、過剰容量の生起が少なく、重負荷充電特性が優れていた。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、重負荷充電特性の優れたボタン形小型二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るボタン形小型二次電池の一例を模式的に示す部分断面図である。

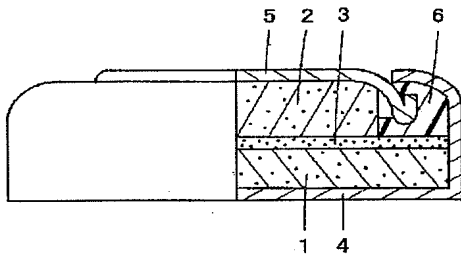
【図2】実施例1～2および比較例1～2の電池の重負荷充電時の過剰容量を調べるための充電回路を示す図である。

ある。

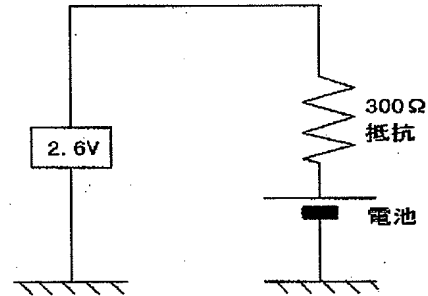
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岩川 真由美
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 西濱 秀樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 長井 龍
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL06 AL07 AL08
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ03 DJ16 HJ04 HJ05
5H050 AA02 BA17 CA07 CA08 CA09
CB07 CB08 CB09 DA09 FA17
HA04 HA05